

氏名 王 宇 湖

学 位 の 種 類 学 術 博 士

学 位 授 与 番 号 博甲第 739 号

学 位 授 与 の 日 付 平成元年 3 月 28 日

学 位 授 与 の 要 件 自然科学研究科物質科学専攻

(学位規則第 5 条第 1 項該当)

学 位 論 文 題 目 Bonding State of Halide Ions and Electrical Conduction in
Oxyhalide Glassesオキシハライドガラスにおけるハロゲン化物イオンの結合状態と
その電気伝導論 文 審 査 委 員 教授 三浦嘉也 教授 物延一夫 教授 笠岡成光
教授 本田和男 教授 高橋照男

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

ハロゲン化物と酸化物が混在したオキシハライドガラスは、高イオン伝導性を示すことで注目されている。本論文では、オキシハライドガラスのうちリチウムハロホウ酸塩系、鉛ハロケイ酸塩系、鉛ハロホウ酸塩系及び鉛ハロテルル酸塩系ガラスについて、ハロゲン化物イオン (X^-) の結合状態や電気伝導率に及ぼす X^- イオンの影響をそれらガラスの構造単位に関連づけて考察した。ガラスの組成によっては、 X^- イオンは網目形成カチオン Si, B, Te と共有結合を形成したり、フリーのイオンとして網目中の空隙に存在したりすることを Raman, IR, XPS 等の分光法により明らかにした。リチウム含有ガラスがリチウムイオン伝導性を示すのに対し、鉛のような分極性の高い重金属を多量に含んだオキシハライドガラスでは、 X^- イオンは自ら荷電担体として電気伝導に寄与し、伝導率は X^- イオンの濃度、結合形態により幅広く変わる。電気伝導の活性化エネルギーを弾性エネルギーと静電エネルギーに分離し考察したところ、F 含有ガラスでは F^- 陽イオンの相互作用が、Cl 含有ガラスでは網目骨格中の空隙効果が X^- イオン伝導に対し支配的であることが分かった。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

高イオン伝導性ガラスは、固体電解質、センサー材料、キャパシター材料など固体ア

イオニクス素子材料として有用であるが、従来の研究は一価陽イオン伝導体に限られており、アニオンが電荷担体である高イオン伝導性ガラスに関する研究例は比較的少ない現状にある。

本研究は、種々のオキシハライドガラスにおける IR・ラマンスペクトル、XPS などのスペクトロスコピー挙動の測定とともに、電気伝導度、密度、弾性率等の物性のガラス組成および温度依存性を系統的に検討し、ハロゲン化物イオンの存在状態などに関する知見を得ることによってガラス構造を解明し、カチオンおよびアニオン伝導のメカニズムを明らかにしたものである。

研究業績は以下のように要約できる。

- (1) 一価陽イオンを含むオキシハライドガラス $B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot LiX$ ($X = F, Cl$) 系ガラスでは F^- イオンは B と結合しているが、 Cl^- イオンは B とは結合せず、フリーのイオンとして存在している。
- (2) F^- - B 結合により Li^+ イオンの伝導度は小さくなり、活性化エネルギーは増加する。 Cl^- イオンはガラス網目骨格を膨張させ、 Li^+ イオンの伝導度は大きくなる。X線照射により Cl 系では Cl_2^- ラジカルが誘起される。
- (3) $SiO_2 \cdot PbO \cdot PbX_2$ ($X = F, Cl$) ガラスの主な構成単位は SiO_4 四面体の二量体 $Si_2O_7^{6-}$ であり、 F^- 、 Cl^- イオンは Pb^{2+} イオンと電荷的なバランスを保ちながら、 O^{2-} イオンとともにランダムに充填している。
- (4) $B_2O_3 \cdot PbO \cdot PbX_2$ ($X = F, Cl$) ガラスでは非架橋酸素をもつ三配位ホウ素が主な構造ユニットであり、ハロゲン化物イオンは B-X 結合および結合距離の少しのびた $Pb \cdots X$ 結合を作る。
- (5) (3)、(4)におけるオキシハライドガラスではハロゲン化物イオン伝導性を示し、その活性化エネルギーは、F 含有ガラスでは F^- イオン-陽イオン間静電相互作用が支配的であり、Cl 含有ガラスでは網目骨格中の空隙を押し広げる力が支配的である。
- (6) $TeO_2 - PbO - PbX_2$ 系ガラスは Cl 系でガラス化範囲が広く、高アニオン伝導を示した。これは Cl^- イオンが Te^{4+} イオンと弱く結合しているためである。

以上、本研究はオキシハライドガラスの構造を解明し、種々の物性との相関を明らかにした上で、高イオン伝導性ガラスの材料設計に対する指針を与えており、学術的・工学的意義は大きい。これらの成果は、国際シンポジウム、学術講演会で発表されるとともに学術論文誌に掲載され、高い評価を得ている。

よって、本研究は岡山大学大学院自然科学研究科博士課程の学位論文としての価値を有するものと認める。